



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 33 901 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:
C 09 K 21/14
C 09 K 21/12

⑦ Aktenzeichen: 199 33 901.5
② Anmeldetag: 22. 7. 1999
④ Offenlegungstag: 1. 2. 2001

DE 199 33 901 A 1

Best Available Copy

⑦① Anmelder:
Clariant GmbH, 65929 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Jenewein, Elke, Dipl.-Ing. (FH), 86368 Gersthofen, DE; Naß, Bernd, Dipl.-Ing. (FH), 86152 Augsburg, DE; Wanzke, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr., 86405 Meitingen, DE

⑤⑤ Entgegenhaltungen:
DE 197 37 727 A1
DE 197 34 437 A1
DE 44 36 281 A1
US 40 10 137

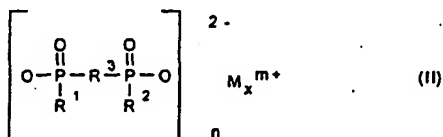
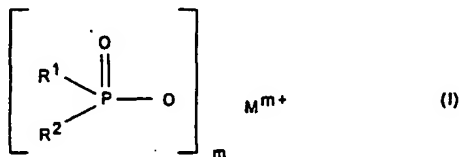
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Flammenschutzmittel-Kombination

⑤⑦ Die Erfindung betrifft eine neue Flammenschutzmittel-Kombination, enthaltend als Komponente A ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere,

Die Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung der vorgenannten Flammenschutzmittel-Kombination, insbesondere in thermoplastischen Polymeren.



worin R¹, R² gleich oder verschieden sind und C 1 -C 6 -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl; R³ C 1 -C 10 -Alkylen, linear oder verzweigt, C 6 -C 10 -Arylen, -Alkylarylen oder -Arylalkylen; M Calcium-, Magnesium-, Aluminium- und/oder Zink-Ionen, bevorzugt Aluminium oder Zink; m 2 oder 3; n 1 oder 3; x 1 oder 2 bedeuten; und als Komponente B Kondensationsprodukte des Melamins und/oder Umsetzungsprodukte des Melamins mit Phosphorsäure und/oder Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Phosphorsäure und/oder Gemische davon.

DE 199 33 901 A 1

Die Erfindung betrifft eine neue Flammenschutzmittel-Kombination und ihre Verwendung, insbesondere in thermoplastischen Polymeren.

- Insbesondere für thermoplastische Polymere haben sich die Salze von Phosphinsäuren (Phosphinate) als wirksame flammhemmende Zusätze erwiesen (DE-A-22 52 258 und DE-A-24 47 727). Calcium- und Aluminiumphosphinate sind in Polyestern als besonders effektiv beschrieben worden und beeinträchtigen die Materialeigenschaften der Polymerformmassen weniger als z. B. die Alkalimetallsalze (EP-A-0 699 708).

- Darüberhinaus wurden synergistische Kombinationen von Phosphinaten mit bestimmten stickstoffhaltigen Verbindungen gefunden, die in einer ganzen Reihe von Polymeren als Flammenschutzmittel effektiver wirken, als die Phosphinate allein (PCT/EP97/01664 sowie DE-A-197 34 437 und DE-A-197 37 727).

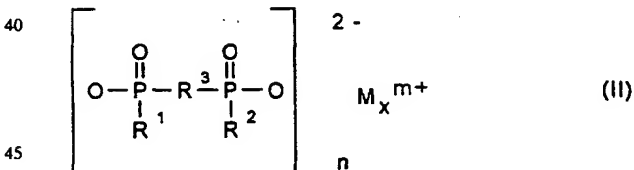
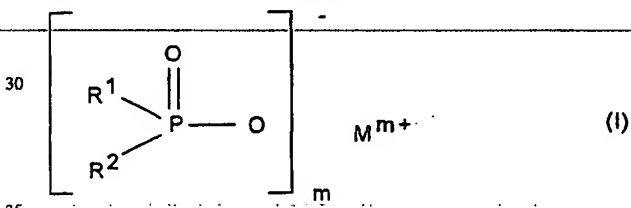
Unter anderem wurden Melamin und Melaminverbindungen als wirksame Synergisten beschrieben, beispielsweise Melamincyanurat und Melaminphosphat, die selbst auch eine gewisse Flammenschutzwirkung in bestimmten Thermoplasten haben, in Kombination mit Phosphinaten aber deutlich wirksamer sind.

- Trotzdem ist die Wirkung der Kombinationen in einzelnen Thermoplasten noch nicht zufriedenstellend, da z. B. die Klassifizierung V-0 nach dem international gebräuchlichen UL 94 Standard nur mit relativ hohen Zugabemengen oder gar nicht erreicht wird.

- Auch höhermolekulare Derivate des Melamins wie die Kondensationsprodukte Melam, Melem und Melon sowie entsprechende Umsetzungsprodukte dieser Verbindungen mit Phosphorsäure wie Dimelaminpyrophosphat und Melaminpolyphosphate sind als Flammenschutzmittel beschrieben worden. Die benötigten Zugabemengen in thermoplastischen Kunststoffen sind jedoch relativ hoch, insbesondere bei glasfaserverstärkten Materialien.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Flammenschutzmittel-Kombinationen zur Verfügung zu stellen, die bereits in geringen Mengen in den entsprechenden Kunststoffen, insbesondere in thermoplastischen Polymeren, eine ausgezeichnete Flammenschutzwirkung zeigen.

- Gelöst wird diese Aufgabe durch eine Flammenschutzmittel-Kombination, enthaltend als Komponente A ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere,



worin

- R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und C_1 - C_6 -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl;

- R^3 C_1 - C_{10} -Alkylen, linear oder verzweigt, C_6 - C_{10} -Arylen, -Alkylarylen oder -Arylalkylen;

- M Magnesium, Calcium, Aluminium oder Zink,

m 2 oder 3;

n 1 oder 3;

x 1 oder 2

- bedeuten,

und als Komponente B Kondensationsprodukte des Melamins und/oder Umsetzungsprodukte des Melamins mit Phosphorsäure und/oder Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Phosphorsäure und/oder Gemische davon.

- Es wurde nun überraschend gefunden, daß die genannten höhermolekularen Melaminderivate bzw. deren Phosphorsäure-Umsetzungsprodukte in Kombination mit Phosphinaten eine deutlich bessere Flammenschutzwirkung zeigen als die bereits bekannten Kombinationen mit den niedermolekularen Melaminderivaten wie Melamincyanurat oder Melaminphosphat.

- Mischungen von Kondensationsprodukten des Melamins bzw. Melamin-Phosphorsäure-Umsetzungsprodukten mit Phosphinaten weisen eine stärkere synergistische Wirkung auf und bieten damit einen effektiveren Flammenschutz für thermoplastische Polymere, insbesondere Polyamide, Polyester und PPE/HIPS-Blends, als die Phosphinate alleine bzw. als die bereits in PCT/EP97/01664 sowie DE-A-197 34 437 und DE-A-197 37 727 beschriebenen Mischungen.

Zusätzlich wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Kombinationen in Polyestern bessere Verarbeitungseigenschaften haben, indem sie den Polyester bei der Einarbeitung des Flammenschutzmittels deutlich weniger abbauen als die

bereits aus dem Stand der Technik her bekannten Kombinationen von Phosphinaten mit Melaminderivaten.

Bevorzugt sind R^1 , R^2 gleich oder verschieden und bedeuten C_1 - C_6 -Alkyl, linear oder verzweigt und/oder Aryl.

Besonders bevorzugt sind R^1 , R^2 gleich oder verschieden und bedeuten Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und/oder Phenyl.

Bevorzugt bedeutet R^3 Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Octyl oder n-Dodecyl. 5

Bevorzugt bedeutet R^3 auch Phenyl oder Naphthyl.

Bevorzugt bedeutet R^3 auch Methyl-phenyl, Ethyl-phenyl, tert.-Butylphenyl, Methyl-naphthyl, Ethyl-naphthyl oder tert.-Butyl-naphthyl.

Bevorzugt bedeutet R^3 auch Phenyl-methyl, Phenyl-ethyl, Phenylpropyl oder Phenyl-butyl. 10

Bevorzugt bedeutet M Aluminium- oder Zink-Ionen.

Bevorzugt handelt es sich bei der Komponente B um Kondensationsprodukte des Melamins.

Bevorzugt handelt es sich bei den Kondensationsprodukten des Melamins um Melem, Melam, Melon und/oder höher-kondensierte Verbindungen davon.

Bevorzugt es sich bei der Komponente B um Umsetzungsprodukte von Melamin mit Phosphorsäure und/oder um Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Phosphorsäure oder Gemischen davon. 15

Bevorzugt handelt es sich bei den Umsetzungsprodukten um Dimelaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat, Melempolyphosphat, Melampolyphosphat und/oder gemischte Polysalze dieses Typs.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei der Komponente B um Melamin-Polyphosphate mit Kettenlängen > 2 , insbesondere > 10 . 20

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel-Kombination zur flammfesten Ausrüstung von thermoplastischen Polymeren.

Unter thermoplastischen Polymeren werden laut Hans Domininghaus in "Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften", 5. Auflage (1998), S. 14, Polymere verstanden, deren Molekülketten keine oder auch mehr oder weniger lange und in der Anzahl unterschiedliche Seitenverzweigungen aufweisen, die in der Wärme erweichen und nahezu beliebig formbar sind. 25

Bevorzugt handelt es sich bei den thermoplastischen Polymeren um Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PPE/HIPS (Polyphenylenether/Polystyrol-HI). Polystyrol-HI ist ein Polystyrol mit erhöhter Schlagzähigkeit. 30

Besonders bevorzugte thermoplastische Polymere sind Polyamide, Polyester und PPE/HIPS Blends.

Thermoplastische Polymere, die die erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel-Kombinationen und gegebenenfalls Füll- und Verstärkungstoffe und/oder andere Zusätze, wie unten definiert, enthalten, werden im folgenden als Kunststoff-Formmassen bezeichnet.

Bevorzugt werden für die genannte Verwendung die Komponenten A und B unabhängig voneinander jeweils in einer Konzentration von 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, eingesetzt. 35

Bevorzugt werden für die genannte Verwendung die Komponenten A und B unabhängig voneinander jeweils in einer Konzentration von 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, eingesetzt.

Bevorzugt werden für die genannte Verwendung die Komponenten A und B unabhängig voneinander jeweils in einer Konzentration von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, eingesetzt. 40

Die Erfindung betrifft schließlich auch eine flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse, enthaltend die erfindungsgemäße Flammenschutzmittel-Kombination.

Bevorzugt handelt es sich bei dem Kunststoff um thermoplastischen Polymere der Art Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PPE/HIPS (Polyphenylenether/Polystyrol-HI). 45

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Polymeren der flammfest ausgerüsteten Kunststoff-Formmasse um Polyamid oder Polyester oder PPE/HIPS Blends.

Bei der Komponente B handelt es sich um Kondensationsprodukte des Melamins oder Umsetzungsprodukte des Melamins mit Phosphorsäure oder um Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Phosphorsäure sowie Gemische der genannten Produkte. 50

Kondensationsprodukte des Melamins sind z. B. Melem, Melam oder Melon sowie auch die höher kondensierten Verbindungen dieses Typs und Gemische derselben. Sie können beispielsweise durch das in der PCT/VO 96/16948 beschriebene Verfahren hergestellt werden.

Unter den Umsetzungsprodukten mit Phosphorsäure versteht man Verbindungen, die durch Umsetzung von Melamin oder den kondensierten Melaminverbindungen wie Melam, Melem oder Melon etc. mit Phosphorsäure entstehen. Beispiele hierfür sind Melaminpolyphosphat, Melampolyphosphat und Melempolyphosphat und die gemischte Polysalze, wie sie z. B. in der WO 98/39306 beschrieben sind. 55

Die vorgenannten Verbindungen sind bereits aus der Literatur bekannt und können auch durch andere Verfahren als durch die direkte Umsetzung mit Phosphorsäure hergestellt werden. Melaminpolyphosphat kann zum Beispiel entsprechend PCT/VO 98/45364 durch die Umsetzung von Polyphosphorsäure und Melamin oder auch entsprechend PCT/VO 98/08898 durch die Kondensation von Melaminphosphat bzw. Melaminpyrophosphat hergestellt werden. 60

Die thermoplastischen Polymere, in denen die erfindungsgemäßen Flammenschutzmittel-Kombinationen wirksam eingesetzt werden können, sind in der internationalen Patentanmeldung PCT/VO 97/01664 beschrieben.

Hierzu gehören:

1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybutylen, Polybuten-1, Polyisopropren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen wie etwa von Cyclopenten oder von Nor-

bornen; ferner Polyethylen, welches gegebenenfalls vernetzt sein kann; z. B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen hoher Dichte und hoher Molmasse (HDPE-HMW), Polyethylen hoher Dichte und ultrahoher Molmasse (HDPE-UHMW), Polyethylen mittlerer Dichte (MDPE), Polyethylen niederer Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE), verzweigtes Polyethylen niederer Dichte (VLDPE).

2. Mischungen der vorgenannten Polymere, beispielsweise Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z. B. PP/HDPE, PP/LDP) und Mischungen verschiedener Polyethylentypen wie etwa LDPE/HDPE.

3. Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z. B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niederer Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niederer Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten-1-Copolymere etc. Ferner Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und deren Copolymere mit Kohlenstoffmonoxid, oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen; ferner Mischungen solcher Copolymere untereinander und mit den unter 1. genannten Polymeren, z. B. Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, und alternierend oder statisch aufgebaute Polyalkylen/Kohlenstoffmonoxid-Copolymere und deren Mischungen mit anderen Polymeren wie z. B. Polyamiden.

4. Polystyrol, Poly(p-methylstyrol), Poly(α -methylstyrol).

5. Copolymere von Styrol oder α -Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z. B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat und -methacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z. B. einem Polyacrylat, einem Dien-polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols wie z. B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.

6. Propfocopolymere von Styrol oder α -Methylstyrol, wie z. B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (oder Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und -Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien; Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten; Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen mit den unter 5. genannten Polymeren, wie sie z. B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.

7. Halogenhaltige Polymere, wie z. B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes und bromiertes Copolymer aus Isobutylen-Isopren (Halobutylenkautschuk), chloriertes oder chloresulfoniertes Polyethylen; Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z. B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.

8. Polymere, die sich von α,β -ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, mit Butylacrylate schlagzäh modifizierte Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile.

9. Copolymere der unter 8. genannten Monomere untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z. B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymere.

10. Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallyl-melamin; sowie deren Copolymere mit den unter 1. genannten Olefinen.

11. Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylene, die Comonomere, wie z. B. Ethylenoxid enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.

12. Polyphenylenoxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.

13. Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diamin und Adipinsäure; Polyamide hergestellt aus Hexamethyldiamin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z. B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylen-terephthalamid oder Poly-m-phenylen-isophthalamid. Block-Copolymere der vorgenannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren, oder chemisch gebundenen oder gepropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z. B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide; sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide ("IM-Polyamidsysteme").

14. Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamidimide, Polyetherimide, Polyesterimide, Polyhydantoine und Polybenzimidazole.

15. Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyether-ester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.

16. Polycarbonate und Polyester-carbonate.

17. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

18. Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymere, wie z. B. PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS,

PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POMI Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 und Copolymere.

In folgenden umfaßt der Begriff "Phosphinsäuresalz" Salze der Phosphin- und Diphosphinsäuren und deren Polymere. 5

Die Phosphinsäuresalze, die in wäßrigem Medium hergestellt werden, sind im wesentlichen monomere Verbindungen. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen können unter Umständen auch polymere Phosphinsäuresalze entstehen.

Geeignete Phosphinsäuren als Bestandteil der Phosphinsäuresalze sind beispielsweise:

Dimethylphosphinsäure, Ethyl-methylphosphinsäure, Diethylphosphinsäure, Methyl-n-propyl-phosphinsäure, Methandi(methylphosphinsäure), Benzol-1,4-(dimethylphosphinsäure), Methyl-phenyl-phosphinsäure und Diphenylphosphinsäure. 10

Die Salze der Phosphinsäuren gemäß der Erfindung können nach bekannten Methoden hergestellt werden, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 699 708 näher beschrieben sind. Die Phosphinsäuren werden dabei beispielsweise in wäßriger Lösung mit Metallcarbonaten, Metallhydroxiden oder Metalloxiden umgesetzt. 15

Die Menge des den Polymeren zuzusetzenden Phosphinsäuresalzes kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Im allgemeinen verwendet man 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse. Die optimale Menge hängt von der Natur des Polymeren und der Art der Komponenten B und vom Typ des eingesetzten Phosphinsäuresalzes selbst ab. Bevorzugt sind 3 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse.

Die vorgenannten Phosphinsäuresalze können für die erfindungsgemäße Flammenschutzmittel-Kombination je nach Art des verwendeten Polymeren und der gewünschten Eigenschaften in verschiedener physikalischer Form angewendet werden. So können die Phosphinsäuresalze beispielsweise zur Erzielung einer besseren Dispersion im Polymeren zu einer feinteiligen Form vermahlen werden. Falls erwünscht können auch Gemische verschiedener Phosphinsäuresalze eingesetzt werden. 20

Die Phosphinsäuresalze, wie sie gemäß der Erfindung in der Flammenschutzmittel-Kombination eingesetzt werden, sind thermisch stabil, zersetzen die Polymeren weder bei der Verarbeitung noch beeinflussen sie den Herstellprozess der Kunststoff-Formmasse. Die Phosphinsäuresalze sind unter den üblichen Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen für thermoplastische Polymere nicht flüchtig. 25

Die Menge der den Polymeren zuzusetzenden erfindungsgemäßen Melamin-Kondensationsprodukte oder -Phosphorsäure-Umsetzungsprodukte (Komponente B) kann ebenfalls innerhalb weiter Grenzen variieren. Im allgemeinen verwendet man 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse. Die optimale Menge hängt von der Natur des Polymeren, der Art des eingesetzten Phosphinsäuresalzes (Komponente A) und der Art des eingesetzten Melamin-Kondensationsprodukts, der Art der eingesetzten Umsetzungsprodukte des Melamins mit Phosphorsäure bzw. der Art der eingesetzten Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Phosphorsäure (Komponente B) ab. Bevorzugt sind 3 bis 20, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%. 30

Die flammhemmenden Komponenten A und B können in thermoplastische Polymere eingearbeitet werden, indem etwa alle Bestandteile als Pulver und/oder Granulat in einem Mischer vorgemischt und anschließend in einem Compoundieraggregat (z. B. einem Doppelschneckenextruder) in der Polymerschmelze homogenisiert werden. Die Schmelze wird üblicherweise als Strang abgezogen, gekühlt und granuliert. Die Komponenten A und B können auch separat über eine Dosieranlage direkt in das Compoundieraggregat eingebracht werden. 35

Es ist ebenso möglich, die flammhemmenden Komponenten A und B einem fertigen Polymergranulat bzw. -pulver beizumischen und die Mischung direkt auf einer Spritzgußmaschine zu Formteilen zu verarbeiten. 40

Bei Polyestern beispielsweise können die flammhemmenden Zusätze A und B auch bereits während der Polykondensation in die Polyesterformmasse gegeben werden.

Den Formmassen können neben der erfindungsgemäßen flammhemmenden Kombination aus A und B auch Füll- und Verstärkungstoffe wie Glasfasern, Glaskugeln oder Mineralien wie Kreide zugesetzt werden. Zusätzlich können die Formmassen noch andere Zusätze wie Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Gleitmittel, Farbmittel, Nukleierungsmittel oder Antistatika enthalten. Beispiele für die verwendbaren Zusätze sind in EP-A-584 567 angegeben. 45

Die flammwidrigen Kunststoff-Formmassen eignen sich zur Herstellung von Formkörpern, Filmen, Fäden und Fasern, beispielsweise durch Spritzgießen, Extrudieren oder Verpressen. 50

Beispiele

1. Eingesetzte Komponenten

Handelsübliche Polymere (Granulate):

Polyamid 6 (PA 6-GV): ®Durethan BKV 30 (Fa. Bayer AG, D) enthält 30% Glasfasern.
Polyamid 6.6 (PA 6.6-GV): ®Durethan AKV 30 (Fa. Bayer AG, D) enthält 30% Glasfasern.
Polybutylenterephthalat (PBT-GV): ®Celanex 2300 GV1/30 (Fa. Ticona, D) enthält 30% Glasfasern.
PPE/HIPS Blend: ®Noryl N110 (Fa. GE Plastics, NL). 60

Flammenschutzmittelkomponenten (pulverförmig):

Komponente A:

Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure, im folgenden als DEPAL bezeichnet. Zinksalz der Diethylphosphinsäure, im folgenden als DEPZN bezeichnet. 65

Komponente B:

- Melapur® MC (Melamincyanurat), Fa. DSM Melapur, NL
 Melapur® MP (Melaminphosphat), Fa. DSM Melapur, NL
 5 Melapur 200 (Melaminpolyphosphat), Fa. DSM Melapur, NL

2. Herstellung, Verarbeitung und Prüfung von flammhemmenden Kunststoff-Formmassen

Die Flammenschutzmittelkomponenten wurden in dem in den Tabellen angegebenen Verhältnis mit dem Polymergranulat und evtl. Additiven vermischt und auf einem Doppelschnecken-Extruder (Typ Leistritz LSM 30/34) bei Temperaturen von 240 bis 280°C (PA 6-GV bzw. PBT-GV) bzw. von 260°C bis 300°C (PA 6.6-GV bzw. PPE/HIPS) eingearbeitet. Der homogenisierte Polymerstrang wurde abgezogen, im Wasserbad gekühlt und anschließend granuliert.

Nach ausreichender Trocknung wurden die Formmassen auf einer Spritzgießmaschine (Typ Toshiba IS 100 EN) bei Masstemperaturen von 260 bis 280°C (PA 6-GV bzw. PBT-GV) bzw. von 270°C bis 300°C (PA 6.6-GV bzw. PPE/HIPS) zu Prüfkörpern verarbeitet und anhand des UL 94-Tests (Underwriter Laboratories) auf Flammwidrigkeit geprüft und klassifiziert.

Die Verarbeitungseigenschaften der erfindungsgemäßen Kombinationen in Polyester wurden anhand der Spezifischen Viskosität (SV) beurteilt. Aus dem Granulat der Kunststoff-Formmasse wurde nach ausreichender Trocknung eine 1,0%ige Lösung in Dichloressigsäure hergestellt und der SV-Wert bestimmt. Je höher der SV-Wert ist, desto geringer war der Polymerabbau während der Einarbeitung des Flammenschutzmittels.

Tabelle 1 zeigt Vergleichsbeispiele, in denen das Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure (DEPAL) bzw. das Zinksalz der Diethylphosphinsäure bzw. Melaminpolyphosphat als alleinige Flammenschutzmittelkomponenten in glasfaserverstärktem PA 6, PA 6.6, PBT bzw. in PPE/HIPS geprüft wurden.

Tabelle 2 zeigt Vergleichsbeispiele, in denen das Aluminiumsalz der Diethylphosphinsäure in Kombination mit stickstoffhaltigen Synergisten, wie in der PCT/VO 97/01664 beschrieben, in glasfaserverstärktem PA 6, PA 6.6, PBT bzw. in PPE/HIPS geprüft wurden.

Die Ergebnisse der Beispiele, in denen die Flammenschutzmittel-Kombination gemäß der Erfindung eingesetzt wurden, sind in Tabelle 3 aufgelistet. Alle Mengen sind als Gew.-% angegeben und beziehen sich auf die Kunststoff-Formmasse einschließlich der Flammenschutzmittel-Kombination.

Aus den Beispielen geht hervor, daß die erfindungsgemäßen Zusätze (Komponente B) in der Kombination mit Metallsalzen der Phosphinsäuren eine eindeutige Steigerung des Flammenschutzeffekts bewirken, wenn sie in entsprechenden Mengen zugemischt werden. Die Flammenschutzmittelmengen bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, die nötig ist, um eine V-0, V-1 bzw. V-2 Einstufung zu erreichen, kann in der Kombination A+B gegenüber A bzw. B allein und auch gegenüber der Kombination A+ stickstoffhaltige Synergisten, wie in PCT/VO 97/01664 beschrieben, deutlich verringert werden.

Die Einsatzmenge an Flammenschutzmittel zum Erreichen einer bestimmten Brandklasse kann somit erheblich reduziert werden, was sich sowohl positiv auf die mechanische Charakteristik der Kunststoff-Formmasse auswirkt als auch ökologische sowie ökonomische Vorteile mit sich bringt.

In Polyester zeichnet sich die erfindungsgemäße Kombination zudem durch eine bessere Verträglichkeit während der Einarbeitung aus als die Kombination A + stickstoffhaltige Synergisten, wie in PCT/VO 97/01664 beschrieben.

Tabelle 1: Vergleichsbeispiele

Phosphinate (Komponente A) bzw. Melaminpolyphosphat (Komponente B) jeweils allein in glasfaserverstärktem PBT, PA 6, PA 6.6 bzw. in PPE/HIPS.

Polymer	DEPAL [%]	DEPZN [%]	Melaminpolyphosphat [%]	Klasse nach UL 94 (1,6 mm)
PBT-GV	20			V-1
PBT-GV			20	V-2
PA 6-GV	20			V-2
PA 6-GV			20	n.k. ¹⁾
PA 6.6-GV	20			n.k. ¹⁾
PA 6.6-GV	25			n.k. ¹⁾
PA 6.6-GV		20		V-2
PA 6.6.-GV			20	V-2
PPE/HIPS	20			V-1
PPE/HIPS			20	V-2

¹⁾ n.k. = nicht klassifizierbar

Tabelle 2: Vergleichsbeispiele

Phosphinate (Komponente A) in Kombination mit stickstoffhaltigen Synergisten in glasfaserverstärktem PBT, PA 6, PA 6.6 bzw. in PPE/HIPS.

Polymer	DEPAL [%]	Melamin-cyanurat [%]	Melamin-phosphat [%]	Klasse nach UL 94 (1,6 mm)	SV-Zahl
PBT-GV	10		10	V-2	323
PA 6-GV	10		10	V-1	
PA 6.6-GV	20	10		n.k. ¹⁾	
PPE/HIPS	10	10		V-1	

¹⁾ n.k. = nicht klassifizierbar

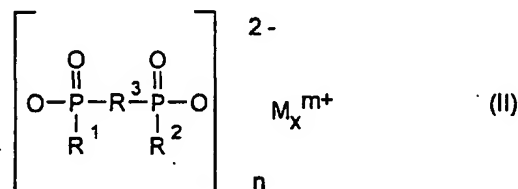
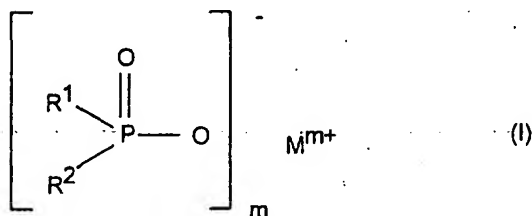
Tabelle 3: Erfindung

Phosphinate (Komponente A) in Kombination mit Melaminpolyphosphat (Komponente B) in glasfaserverstärktem PBT, PA 6, PA 6.6 bzw. in PPE/HIPS.

Polymer	DEPAL [%]	DEPZN [%]	Melamin-polyphosphat [%]	Klasse nach UL 94 (1,6 mm)	SV-Zahl
PBT-GV	10		10	V-0	488
PA 6-GV	10		5	V-0	
PA 6.6-GV		10	10	V-0	
PA 6.6-GV	10		5	V-0	
PPE/HIPS	9		9	V-0	

Patentansprüche

1. Flammenschutzmittel-Kombination, enthaltend als Komponente A ein Phosphinsäuresalz der Formel (I) und/oder ein Diphosphinsäuresalz der Formel (II) und/oder deren Polymere,



worin

R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und $\text{C}_1\text{--C}_6\text{--Alkyl}$, linear oder verzweigt und/oder Aryl;

R^3 $\text{C}_1\text{--C}_{10}\text{--Alkyl}$ en, linear oder verzweigt, $\text{C}_6\text{--C}_{10}\text{--Aryl}$ en, -Alkylarylen oder -Arylalkylen;

M Calcium-, Magnesium-, Aluminium- und/oder Zink-Ionen,

m 2 oder 3;

n 1 oder 3;

x 1 oder 2

bedeuten,

und als Komponente B Kondensationsprodukte des Melamins und/oder Umsetzungsprodukte des Melamins mit Phosphorsäure und/oder Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Phosphorsäure und/oder Gemische davon.

2. Flammenschutzmittel-Kombination nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und $\text{C}_1\text{--C}_6\text{--Alkyl}$, linear oder verzweigt und/oder Phenyl bedeuten.

3. Flammenschutzmittel-Kombination nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R^1, R^2 gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und/oder Phenyl bedeuten.

4. Flammenschutzmittel-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R^3 Methylen, Ethylen, n-Propylen, iso-Propylen, n-Butylen, tert.-Butylen, n-Pentylen, n-Octylen oder n-Dode-

cylen bedeutet.

5. Flammenschutzmittel-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R³ Phenylen oder Naphthylen bedeutet.

6. Flammenschutzmittel-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R³ Methyl-phenylen, Ethyl-phenylen, tert.-Butylphenylen, Methyl-naphthylen, Ethyl-naphthylen oder tert.-Butylnaphthylen bedeutet.

7. Flammenschutzmittel-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R³ Phenyl-methylen, Phenyl-ethylen, Phenylpropylen oder Phenyl-butylen bedeutet.

8. Flammenschutzmittel-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß M Aluminium- oder Zink-Ionen bedeutet.

9. Flammenschutzmittel-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Komponente B um Kondensationsprodukte des Melamins handelt.

10. Flammenschutzmittel-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Kondensationsprodukten des Melamins um Melem, Melam, Melon und/oder höherkondensierte Verbindungen davon handelt.

11. Flammenschutzmittel-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Komponente B um Umsetzungsprodukte von Melamin mit Phosphorsäure und/oder um Umsetzungsprodukte von Kondensationsprodukten des Melamins mit Phosphorsäure oder Gemische davon handelt.

12. Flammenschutzmittel-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Umsetzungsprodukten um Dimelaminpyrophosphat, Melaminpolyphosphat, Melempolyphosphat, Melampolyphosphat und/oder gemischte Polysalze dieses Typs handelt.

13. Flammenschutzmittel-Kombination nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Komponente B um Melaminpolyphosphat handelt.

14. Verwendung einer Flammenschutzmittel-Kombination gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 zur flammfesten Ausrüstung von thermoplastischen Polymeren.

15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den thermoplastischen Polymeren um Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/-Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PPE/HIPS (Polyphenylenether/Polystyrol-HI) handelt.

16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den thermoplastischen Polymeren um Polyamid, Polyester und PPE/HIPS-Blends handelt.

17. Verwendung einer Flammenschutzmittel-Kombination gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten A und B unabhängig voneinander jeweils in einer Konzentration von 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, eingesetzt werden.

18. Verwendung einer Flammenschutzmittel-Kombination gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten A und B unabhängig voneinander jeweils in einer Konzentration von 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, eingesetzt werden.

19. Verwendung einer Flammenschutzmittel-Kombination gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten A und B unabhängig voneinander jeweils in einer Konzentration von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Kunststoff-Formmasse, eingesetzt werden.

20. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse, enthaltend eine Flammenschutzmittel-Kombination gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13.

21. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Kunststoff um thermoplastischen Polymere der Art Polystyrol-HI (High-Impact), Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polycarbonate und Blends oder Polymerblends vom Typ ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat/Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PPE/HIPS (Polyphenylenether/Polystyrol-HI) Kunststoffe handelt.

22. Flammfest ausgerüstete Kunststoff-Formmasse gemäß Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Kunststoff um Polyamide, Polyester und PPE/HIPS-Blends handelt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.